

## 小さな金の粒子を作って色や反応性を調べよう！

### 【はじめに】

貨幣金属と呼ばれる金・銀・銅の金属は、お金、食器、装飾等に古くから使われています。普段、私たちが目にしているこれら金属は“バルク”の金属と呼ばれる数えきれないほどの原子（物質を構成する最小単位）の集合体であり、金属光沢を有しているのが特徴です。このバルクの金属をナノメートルサイズ（ナノメートル、 $10^{-9}\text{m}$ ）まで微細化した“ナノ粒子”では、バルクの金属には見られない特性を示します。例えば金の場合、ナノ粒子にすることで金属光沢が消失し、赤紫色を呈するようになります。この金ナノ粒子の色は教会のステンドグラスやベネチアガラスの赤色に昔から利用されています。他にも電子デバイス・触媒・センサーなどの機能性材料として応用されています。金属ナノ粒子の場合、その性質や形は大きさによって予測することが出来ます。これに対して、更にサイズを小さくした“金属クラスター”（原子の数が100個以下、図1参照）では、対応するバルクの金属やナノ粒子から予測することができない、特異的な原子配列や性質を示し、1原子の違いでこれら性質が大きく変わります。この金属クラスターの性質を理解することは、金属クラスターを基本単位とした新しい物質群の機能を理解する上で重要です。

金属クラスターの性質を知るためには、あるサイズの金属クラスターを合成する技術が必要不可欠となります。しかし、金属ナノクラスターの大きさはサブナノメートルサイズと小さいため、その大きさを精密に制御することが困難です。では、どのようにして小さな金属クラスターを合成すれば良いのでしょうか。本実験では高分子を保護剤に用いて金クラスターを合成し、その色や反応性を調べます。

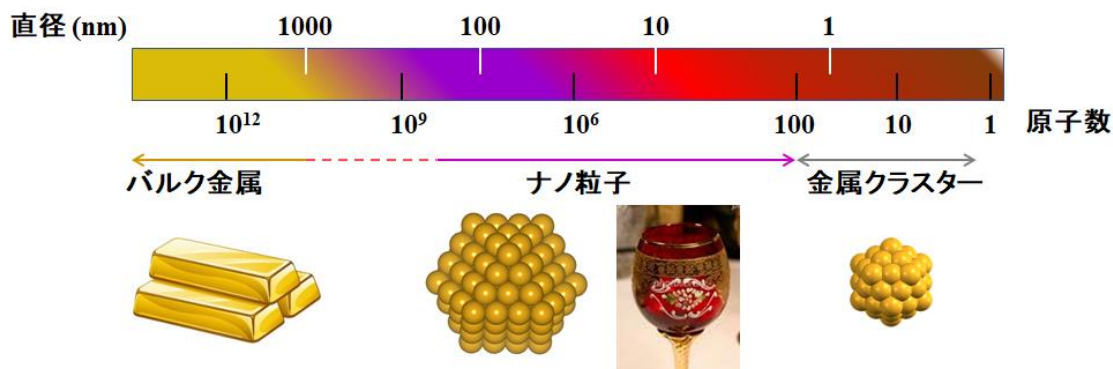


図1 粒子の大きさと原子数の関係

### 【実験の概要】

金クラスターは非常に不安定で、そのままでは凝集し、サイズが大きくなってしまいます。そこで、高分子を使って金クラスターを保護する必要があります。今回は高分子の一種であるポリビニルピロリドン (PVP) を使って金クラスターを合成します。PVP は図 2 に示したような構造を有しており、ビニルピロリドンが高分子化したものです。ピロリドン部位に金クラスターと相互作用できる部位 (C=O) がついているため、金クラスターを安定化することができます。金と PVP の比率

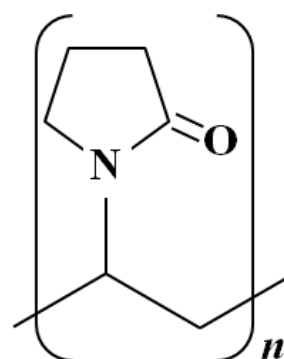


図 2 ポリビニルピロリドン (PVP) の構造式

を変えることで金クラスターのサイズを変えることができます。そこで、サイズの異なる金クラスターを合成し、色から金クラスターのサイズを予測します。

次に合成した金クラスターを用いて触媒反応を行います。反応は図 3 に示すようにニトロフェノールからアミノフェノールを合成する反応を行います。この反応はニトロフェノールの  $-\text{NO}_2$  基を  $-\text{NH}_2$  基へと還元する反応になります。還元剤には水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) を用います。

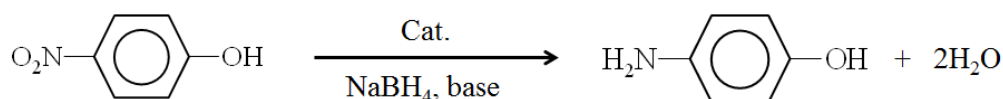


図 3 ニトロフェノールの還元反応

### 【実験操作】

#### 1. 高分子保護金クラスターの合成

PVP と塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ ) を原料として PVP 保護金クラスターを合成します。 $\text{HAuCl}_4$  水溶液 (1 mM, 50 mL) に PVP (555 mg, 0.0139 mmol) を加え、 $0^\circ\text{C}$  で 15 min 攪拌します。攪拌後、 $\text{NaBH}_4$  (0.1 M, 5 mL,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1 mg 添加) を素早く加え、激しく攪拌します。得られた PVP 保護金クラスターの光吸収スペクトルを測定し、光学特性 (色) を調べます。図 4 に各サイズの金クラスターの光吸収スペクトルを示します。サイズが大きくなるにつれて光吸収

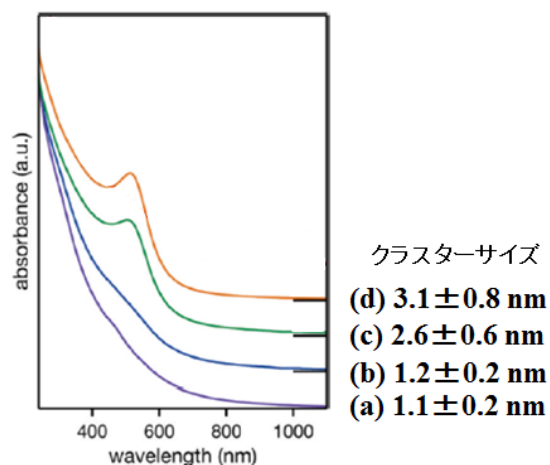


図 4 サイズの異なる金クラスターの光吸収スペクトル

スペクトルが変化している様子がわかると思います. 金クラスターのサイズが 2 nm 未満ではクラスターの色は茶色ですが, 2 nm 以上では赤色を呈するようになります. これは, 500 nm 付近に金ナノ粒子のプラズモンに由来する吸収ピーク (赤色) が観察されることに起因します. 図 4 を元に, 得られたスペクトルからクラスターのサイズを推測します.

## 2. ニトロフェノールの還元反応

合成した PVP 保護金クラスターを触媒として用いてニトロフェノールの還元反応を行います. まず, 合成 PVP 保護金クラスターを純水に溶かし, 100 mL の水溶液にします. 次に, ニトロフェノール 0.6 mg (4.3  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  20 mg (145  $\mu\text{mol}$ ) を 100 mL の純水に溶かした溶液を作製します. ニトロフェノール水溶液を 2.5 mL 取り, そこに PVP 保護金クラスター溶液を 10  $\mu\text{L}$  入れ, 反応溶液とします. 最後に反応溶液に 0.65 M の  $\text{NaBH}_4$  水溶液をシリンジを用いて 0.55 ml 加え, 反応を開始します. 反応前後の溶液の色の違いを光吸収スペクトルを用いて調べます.